

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/049447

Applicant's or agent's file reference R 99100	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/02307	International filing date (day/month/year) 11 August 2000 (11.08.00)	Priority date (day/month/year) 13 August 1999 (13.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09C 1/00		
Applicant RHODIA CHIMIE		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 12 March 2001 (12.03.01)	Date of completion of this report 16 November 2001 (16.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description, pages 1-15, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the claims, Nos. 1-24, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	8-12, 14-18, 20, 22-24	YES
	Claims	1-7, 13, 19, 21	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-24	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-24	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following document:

D1: EP-A-0 018 866 (RHONE POULENC IND) 12 November 1980
(1980-11-12)

1. Novelty

1.1 In view of the lack of clarity of Claim 1 (cf. Box VIII of the present opinion), the following comments can be made with respect to the novelty of **Claim 1**:

Claim 1 defines a composition in terms of the method for making same. In the present case, according to the PCT Guidelines, Chapter III-4.7b, this claim is interpreted as if it related to the composition as such.

This amounts to interpreting Claim 1 as relating to a dry composition, comprising two types of mineral or organic particles, one (B) being dispersible in a polymeric medium, and the other (A) having an aspect ratio lower than 15 when it is dispersed in a solution.

However, in the dry form thereof, the particles A will be in the form of an aggregate with the particles B.

Hence, it will no longer be possible to consider the aspect ratio of A, defined as lower than 15, to be a clear technical feature of the dry composition, distinguishing same from others.

Document D1 describes a precipitated silica composition (cf. page 4, lines 35-36) which is dispersible in a polymeric medium (cf. page 10, line 35) and may also comprise silicoaluminates (cf. page 4, line 34) belonging, according to the present application, to the category of particles A.

Hence, Claim 1 is not considered to be novel.

1.2 For the same reason as that given in paragraph 1.1 above, relating to the definition of a composition in terms of the method for producing same, **Claim 2** is not considered to be novel.

1.3 **Claim 3** specifies that the organic or mineral particles A with an aspect ratio lower than 15 are not dispersible in a polymeric medium.

The silico-aluminates present in the composition described in document D1 form part of particles A of the present application, i.e. particles non-dispersible in a polymeric medium.

Hence, Claim 3 is not considered to be novel.

1.4 **Claim 4** specifies that drying is achieved by

spraying, just as in the method described in D1 (cf. page 6, lines 36-37).

Hence, Claim 4 is not considered to be novel.

- 1.5 Claim 5** specifies that the output temperature of the spraying unit used for the drying step is lower than 170°C, preferably lower than 140°C.

In D1, Example 1 (cf. page 8, lines 25-30), the output temperature of the spraying unit is of 135°C.

Hence, Claim 5 is not considered to be novel.

- 1.6 Claim 6** specifies that drying is carried out by a nozzle spraying unit, just as in the method described in D1 (cf. page 7, line 1).

Hence, Claim 6 is not considered to be novel.

- 1.7 Claim 7** specifies that the particles B are precipitated silica particles dispersible in a polymeric medium.

In one embodiment of D1, the particles used are also precipitated silica particles (cf. page 4, line 35) which need to have good dispersibility in a polymeric medium (cf. page 10, lines 35-36).

Hence, Claim 7 is not considered to be novel.

- 1.8 Claim 12** specifies that the particles A are silicoaluminate or titanium dioxide particles.

In one embodiment of D1, the particles used are also

silicoaluminate particles mixed with precipitated silica particles (cf. Page 4, lines 33-34).

Hence, Claim 12 is not considered to be novel.

- 1.9** The subject matter of **Claim 19** relates to the use of a composition according to any one of Claims 1 to 18 as a reinforcement filler in a polymeric composition.

The composition obtained in D1 is also used as a reinforcement filler for elastomers (cf. Page 10, lines 24-25).

Hence, Claim 19 is not considered to be novel.

- 1.10** The subject matter of **Claim 21** relates to a polymeric composition containing one or more polymers or co-polymers, including a reinforcement filler consisting of a composition according to any one of Claims 1 to 18.

D1 describes a polymeric composition containing rubber and a reinforcement filler as described in the previous paragraphs of the present notification (cf. page 10, lines 24-25).

Hence, Claim 21 is not considered to be novel.

2. Inventive step:

- 2.1** The subject matter of **Claim 8** of the present application is a composition as per any one of Claims 1 to 7, characterised in that said particles B are precipitated silica particles, the pore

distribution of which is selected in such a way that the pore volume of the pores with a diameter in the range of 175 to 275 Å is equal to at least 50% of the pore volume of the pores with a diameter not exceeding 400 Å.

The technical problem that the present invention aims to solve can be considered to be that of providing a composition usable as a filler in polymeric compositions, conferring thereto good mechanical, rheological and dynamic properties.

Document D1, which is considered the closest prior art, describes a composition containing precipitated silica and alumino-silicate (cf. §1 of the present notification). Said composition is used as a reinforcement filler in elastomers (cf. Page 10, lines 24-25), to which they confer good rheological and mechanical properties (cf. examples).

The subject matter of Claim 1 of the present invention solves the technical problem, and differs from the invention described in document D1 in terms of the values relating to the pore distribution of the precipitated silica used for the composition.

However, it is not clear what technical problem is solved in an inventive manner by the specific pore distribution characteristics distinguishing the present application from document D1.

Moreover, the applicant should provide comparative examples showing that the precipitated silica used in D1 does not have the same pore distribution characteristics, and that the characteristics of the

polymers thus reinforced are enhanced in relation to those of the reinforced polymers described in D1.

Pending such evidence, Claim 8 is not considered to be inventive.

2.2 Dependent Claims 9-12, 14-18, 20 and 22 to 24 do not appear to contain any additional feature which, in combination with the subject matter of the claim to which they refer, might involve an inventive step.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1.1 Claim 1 describes a composition obtained by drying a suspension containing mineral or organic particles A with an aspect ratio lower than 15 and mineral or organic particles B dispersible in a polymeric medium.

However, there is no indication in the description relating to the nature of particles A and B, other than precipitated silica for B, and, for A, either silicoaluminate or titanium dioxide, or hydroxycarbonates, hydroxyoxycarbonates or aluminium or magnesium oxycarbonates, or alumina.

Moreover, the examples only illustrate compositions containing alumina as particles A and precipitated silica as particles B.

There is no indication either relating to the fact that any mineral or organic particle meeting the criteria of particles A (aspect ratio) and B (dispersion in a polymeric medium) are capable of leading to a composition with the features described in the present application.

Finally, there is no indication relating to the drying conditions, or to the nature of the suspension and in particular the solvent used, which allows for a very broad interpretation of the final composition obtained.

The applicant is therefore invited to prove the

VIII. Certain observations on the international application

validity of the composition over the entire range claimed, or to limit the scope of Claim 1 to those particles actually mentioned for A and B in the description and the examples.

1.2 The same comment applies to **Claims 2 and 3**.

TRAITEMENT DE LA COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DELENNE, Marc
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
40, rue de la Haie Coq
F-93306 Aubervilliers Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

11 mars 2002 (11.03.02)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 99100

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale no

PCT/FR00/02307

Date du dépôt international (jour/mois/année)

11 août 2000 (11.08.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☐

le déposant

☐

l'inventeur

☒

le mandataire

☐

le représentant commun

Nom et adresse

DELENNE, Marc
Rhodia Services
Direction de la Propriété Industrielle
25, Quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

Domicile (nom de l'Etat)

no de téléphone

01 47 68 17 59

no de télécopieur

01 47 68 16 56

no de téléimprimeur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐

la personne

☐

le nom

☒

l'adresse

☐

la nationalité

☐

le domicile

Nom et adresse

DELENNE, Marc
Rhodia Services
Direction de la Propriété Industrielle
40, rue de la Haie Coq
F-93306 Aubervilliers Cedex
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

Domicile (nom de l'Etat)

no de téléphone

01 53 56 54 08

no de télécopieur

01 53 56 54 10

no de téléimprimeur

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

The indication of a new address of the agent on the demand (Form PCT/IPEA/401) has been considered as a request for recording a change under Rule 92bis. In case of disagreement, the International Bureau should be notified immediately

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒

à l'office récepteur

☐

aux offices désignés concernés

☐

à l'administration chargée de la recherche internationale

☒

aux offices élus concernés

☐

à l'administration chargée de l'examen préliminaire international

☐

autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colonnnettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Akiko KOYAMA

no de téléphone (41-22) 338.83.38

- 1.1** La **revendication 1** décrit une composition obtenue par séchage d'une suspension contenant, d'une part, des particules minérales ou organiques A présentant un facteur de forme inférieur à 15 et, d'autre part, des particules minérales ou organiques B dispersibles en milieu polymère.

Cependant, il n'y a aucune indication dans la description sur la nature des particules A et B, autre que la silice précipitée pour B, et pour A, soit des silicoaluminate ou du dioxyde de titane, soit des hydroxycarbonates, des hydroxyoxycarbonates ou des oxycarbonates d'aluminium ou de magnésium, soit de l'alumine.

De plus, les exemples n'illustrent que les compositions contenant pour A de l'alumine, et pour B de la silice précipitée.

Il n'y a pas d'indication non plus, sur le fait que n'importe quel particule minérale ou organique répondant aux critères des particules A (facteur de forme) et B (dispersion en milieu polymère) sont susceptibles d'aboutir à une composition possédant les caractéristiques décrites dans la présente demande.

Enfin, il n'y a aucune indication sur les conditions de séchage, ni sur la nature de la suspension, et en particulier le solvant utilisé, ce qui laisse une très large interprétation possible concernant la composition finale obtenue.

Le demandeur est donc invité à prouver la validité de sa composition sur tout le domaine revendiqué, ou de se réduire la portée de la revendication 1 aux seules particules effectivement mentionnée pour A et B dans la description et les exemples.

- 1.2** La même remarque est faite à l'encontre des **revendications 2 et 3**.

Le problème technique que se propose de résoudre la présente invention peut être considéré comme étant le fournir une composition utilisable en tant que charge dans des compositions de polymère, conférant à ces dernière de bonnes propriétés mécaniques, rhéologiques et dynamiques.

Le **document D1**, considéré comme l'état de la technique le plus proche, décrit une composition à base de silice précipité et d'alumino-silicate (cf. §1 de la présente notification). Cette composition est utilisée comme charge renforçante dans les élastomères (cf. p10 l24-25) auxquels elle confèrent de bonne propriétés rhéologiques et mécaniques (cf. exemples)

L'objet de la revendication 1 de la présente invention résout le problème technique, et se distingue de l'invention décrite dans le document D1 par des valeurs concernant la distribution poreuse de la silice précipitée utilisée pour la composition.

Cependant, il n'est pas clair quel est le problème technique résolu, de manière inventive, par ces caractéristiques spécifiques de distribution poreuse entre la présente demande et le document D1.

D'autre part, il serait utile au demandeur de fournir des exemples comparatifs permettant de montrer que la silice précipitée utilisée dans D1 n'a pas les mêmes caractéristiques de distribution poreuse, et que les caractéristiques des polymères ainsi renforcés sont meilleures que celles des polymères renforcés décrits dans D1.

Dans l'attente de tels éléments de preuve, la revendication 8 n'est pas considérée comme étant inventive.

- 2.2 Les revendications dépendantes 9 à 12, 14 à 18, 20 et 22 à 24** ne semblent pas contenir de caractéristique supplémentaire qui, en combinaison avec l'objet de la revendication dont elles dépendent, impliquerait une activité inventive.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

précipitée dispersibles en milieu polymère.

Dans D1, selon une forme de réalisation, il s'agit également de particules de silice précipitée (cf. p4 l35), devant présenter un bon état de dispersion en milieu polymère. (cf.p10 l35-36)

Ainsi, la revendication 7 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.8** La **revendication 12** précise que les particules A sont des particules de silicoaluminate ou de dioxyde de titane.

Dans D1, selon une forme de réalisation, il s'agit également de silicoaluminate mélangés à des particules de silice précipitée. (cf.p4 l33-34)

Ainsi, la revendication 12 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.9** L'objet de la **revendication 19** concerne l'utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 18 comme charge renforçante dans une composition de polymère.

Dans D1, la composition obtenue est également utilisée comme charge renforçante pour des élastomères (cf. p10 l24-25)

Ainsi, la revendication 19 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.10** L'objet de la **revendication 21** concerne une composition polymère à base d'au moins un polymère ou co-polymère, comprenant une charge renforçante constituée par une composition selon l'une des revendications 1 à 18

Dans D1, est décrite une composition polymère à base de caoutchouc et d'une charge renforçante telle que décrite dans les paragraphes précédents de la présente notification (cf. p10 l24-25)

Ainsi, la revendication 21 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

2. Activité inventive :

- 2.1** L'objet de la **revendication 8** de la présente demande est une composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que lesdites particules B sont des particules de silice précipitée possédant une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente au moins 50 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å.

Le **document D1** présente une composition à base de silice précipité (cf. p4 I35-36), dispersible en milieu polymère (cf. p10 I35), et pouvant comporter également des silicoaluminates (cf. p4 I34), appartenant selon la présente demande à la catégorie des particules A.

Ainsi, la revendication 1 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.2** Pour la même argumentation qu'au point 1.1, liée à la définition d'une composition par son procédé de fabrication, la **revendication 2** n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.3** La **revendication 3** précise que les particules organiques ou minérales A présentant un facteur de forme inférieur à 15 ne sont pas dispersibles en milieu polymère.

Les silicoaluminates, présents dans la composition décrite dans le document D1, font partie selon la présente demande des particules de A de l'invention, c'est à dire non-dispersibles en milieu polymère.

Ainsi, la revendication 3 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.4** La **revendication 4** précise que le séchage est effectué par atomisation, tout comme celui du procédé décrit dans D1 (cf. p6 I36-37)

Ainsi, la revendication 4 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.5** La **revendication 5** précise que la température de sortie de l'atomiseur employé pour le séchage est inférieur à 170°C, de préférence inférieur à 140°C.

Dans D1, Exemple 1 (cf. p8 I25-30), la température de sortie de l'atomiseur est à 135°C.

Ainsi la revendication 5 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.6** La **revendication 6** précise que le séchage est effectué par un atomiseur à buses, tout comme celui du procédé décrit dans D1 (cf. p7 I1)

Ainsi, la revendication 6 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.7** La **revendication 7** précise que les particules B sont des particules de silice

Concernant le point V

Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Les pièces suivantes de la demande **servent de fondement à l'examen**:

Description, pages:

1-15 version initiale

Revendications, N°:

1-24 version initiale

Il est fait référence au document suivant :

D1: EP-A-0 018 866 (RHÔNE POULENC IND) 12 novembre 1980 (1980-11-12)

1. Nouveauté :

- 1.1** Considérant le manque de clarté de la revendication 1 (cf. § VIII de la présente opinion), les remarques suivantes peuvent être formulées, considérant la nouveauté de la **revendication 1** :

La **revendication 1** définit une composition au moyen de son procédé de fabrication. Dans ce cas, selon les Directives C-III 4.7b), cette revendication est interprétée comme portant sur la composition en tant que telle.

Ce qui revient ici, à interpréter la revendication 1 comme portant sur une composition sèche, comportant deux types de particules minérales ou organiques, l'une (B) étant dispersible en milieu polymère, l'autre (A) présentant un facteur de forme inférieur à 15 quand elle est dispersée en solution.

Cependant, sous forme sèche, les particules de A se présenteront sous forme d'agglomérat, avec les particules de B.

Ainsi le facteur de forme de A inférieur à 15, ne pourra plus être considérée comme étant une caractéristique technique claire de la composition sèche, permettant de la différencier par rapport à d'autres.

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02307

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 8-12, 14-18, 20, 22-24
	Non : Revendications 1-7, 13, 19, 21
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-24
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-24
	Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/02307

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-15 version initiale

Revendications, N°:

1-24 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
 - ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
 - ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).
3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
 - ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
 - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
 - ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.
4. Les modifications ont entraîné l'annulation :
- ☐ de la description, pages :
 - ☐ des revendications, n°s :
 - ☐ des dessins, feuilles :

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 20 NOV 2001

WIPO PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99100	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/02307	Date du dépôt international (jour/mois/année) 11/08/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 13/08/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C09C1/00		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 8 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 12/03/2001	Date d'achèvement du présent rapport 16.11.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Zimpfer, E N° de téléphone +49 89 2399 7881 

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 08 juin 2001 (08.06.01)	
Demande internationale no PCT/FR00/02307	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99100
Date du dépôt international (jour/mois/année) 11 août 2000 (11.08.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 13 août 1999 (13.08.99)
Déposant LADOUCE, Laurence etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

12 mars 2001 (12.03.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Antonia Muller

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 99100	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/02307	Date du dépôt international (jour/mois/année) 11/08/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 13/08/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C09C1/00		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 8 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 12/03/2001	Date d'achèvement du présent rapport 16.11.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Zimpfer, E N° de téléphone +49 89 2399 7881 

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/02307

1. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-15 version initiale

Revendications, N°:

1-24 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02307

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 8-12, 14-18, 20, 22-24
	Non : Revendications 1-7, 13, 19, 21
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-24
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-24
	Non : Revendications

- 2. Citations et explications**
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Les pièces suivantes de la demande **servent de fondement à l'examen**:

Description, pages:

1-15 version initiale

Revendications, N°:

1-24 version initiale

Il est fait référence au document suivant :

D1: EP-A-0 018 866 (RHÔNE POULENC IND) 12 novembre 1980 (1980-11-12)

1. Nouveauté :

1.1 Considérant le manque de clarté de la revendication 1 (cf. § VIII de la présente opinion), les remarques suivantes peuvent être formulées, considérant la nouveauté de la **revendication 1** :

La **revendication 1** définit une composition au moyen de son procédé de fabrication. Dans ce cas, selon les Directives C-III 4.7b), cette revendication est interprétée comme portant sur la composition en tant que telle.

Ce qui revient ici, à interpréter la revendication 1 comme portant sur une composition sèche, comportant deux types de particules minérales ou organiques, l'une (B) étant dispersible en milieu polymère, l'autre (A) présentant un facteur de forme inférieur à 15 quand elle est dispersée en solution.

Cependant, sous forme sèche, les particules de A se présenteront sous forme d'agglomérat, avec les particules de B.

Ainsi le facteur de forme de A inférieur à 15, ne pourra plus être considérée comme étant une caractéristique technique claire de la composition sèche, permettant de la différencier par rapport à d'autres.

Le **document D1** présente une composition à base de silice précipité (cf. p4 l35-36), dispersible en milieu polymère (cf. p10 l35), et pouvant comporter également des silicoaluminates (cf. p4 l34), appartenant selon la présente demande à la catégorie des particules A.

Ainsi, la revendication 1 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.2** Pour la même argumentation qu'au point 1.1, liée à la définition d'une composition par son procédé de fabrication, la **revendication 2** n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.3** La **revendication 3** précise que les particules organiques ou minérales A présentant un facteur de forme inférieur à 15 ne sont pas dispersibles en milieu polymère.

Les silicoaluminates, présents dans la composition décrite dans le document D1, font partie selon la présente demande des particules de A de l'invention, c'est à dire non-dispersibles en milieu polymère.

Ainsi, la revendication 3 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.4** La **revendication 4** précise que le séchage est effectué par atomisation, tout comme celui du procédé décrit dans D1 (cf. p6 l36-37)
Ainsi, la revendication 4 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.5** La **revendication 5** précise que la température de sortie de l'atomiseur employé pour le séchage est inférieur à 170°C, de préférence inférieur à 140°C.
Dans D1, Exemple 1 (cf. p8 l25-30), la température de sortie de l'atomiseur est à 135°C.
Ainsi la revendication 5 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.6** La **revendication 6** précise que le séchage est effectué par un atomiseur à buses, tout comme celui du procédé décrit dans D1 (cf. p7 l1)
Ainsi, la revendication 6 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.7** La **revendication 7** précise que les particules B sont des particules de silice

précipitée dispersibles en milieu polymère.

Dans D1, selon une forme de réalisation, il s'agit également de particules de silice précipitée (cf. p4 l35), devant présenter un bon état de dispersion en milieu polymère. (cf.p10 l35-36)

Ainsi, la revendication 7 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.8** La **revendication 12** précise que les particules A sont des particules de silicoaluminate ou de dioxyde de titane.

Dans D1, selon une forme de réalisation, il s'agit également de silicoaluminate mélangés à des particules de silice précipitée. (cf.p4 l33-34)

Ainsi, la revendication 12 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.9** L'objet de la **revendication 19** concerne l'utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 18 comme charge renforçante dans une composition de polymère.

Dans D1, la composition obtenue est également utilisée comme charge renforçante pour des élastomères (cf. p10 l24-25)

Ainsi, la revendication 19 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

- 1.10** L'objet de la **revendication 21** concerne une composition polymère à base d'au moins un polymère ou co-polymère, comprenant une charge renforçante constituée par une composition selon l'une des revendications 1 à 18

Dans D1, est décrite une composition polymère à base de caoutchouc et d'une charge renforçante telle que décrite dans les paragraphes précédents de la présente notification (cf. p10 l24-25)

Ainsi, la revendication 21 n'est pas considérée comme étant nouvelle.

2. Activité inventive :

- 2.1** L'objet de la **revendication 8** de la présente demande est une composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que lesdites particules B sont des particules de silice précipitée possédant une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente au moins 50 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å.

Le problème technique que se propose de résoudre la présente invention peut être considéré comme étant le fournir une composition utilisable en tant que charge dans des compositions de polymère. conférant à ces dernière de bonnes propriétés mécaniques, rhéologiques et dynamiques.

Le **document D1**, considéré comme l'état de la technique le plus proche, décrit une composition à base de silice précipité et d'alumino-silicate (cf. §1 de la présente notification). Cette composition est utilisée comme charge renforçante dans les élastomères (cf. p10 124-25) auxquels elle confèrent de bonne propriétés rhéologiques et mécaniques (cf. exemples)

L'objet de la revendication 1 de la présente invention résout le problème technique, et se distingue de l'invention décrite dans le document D1 par des valeurs concernant la distribution poreuse de la silice précipitée utilisée pour la composition.

Cependant, il n'est pas clair quel est le problème technique résolu, de manière inventive, par ces caractéristiques spécifiques de distribution poreuse entre la présente demande et le document D1.

D'autre part, il serait utile au demandeur de fournir des exemples comparatifs permettant de montrer que la silice précipitée utilisée dans D1 n'a pas les mêmes caractéristiques de distribution poreuse, et que les caractéristiques des polymères ainsi renforcés sont meilleures que celles des polymères renforcés décrits dans D1.

Dans l'attente de tels éléments de preuve, la revendication 8 n'est pas considérée comme étant inventive.

- 2.2 Les revendications dépendantes 9 à 12, 14 à 18, 20 et 22 à 24** ne semblent pas contenir de caractéristique supplémentaire qui, en combinaison avec l'objet de la revendication dont elles dépendent, impliquerait une activité inventive.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

- 1.1** La **revendication 1** décrit une composition obtenue par séchage d'une suspension contenant, d'une part, des particules minérales ou organiques A présentant un facteur de forme inférieur à 15 et, d'autre part, des particules minérales ou organiques B dispersibles en milieu polymère.

Cependant, il n'y a aucune indication dans la description sur la nature des particules A et B, autre que la silice précipitée pour B, et pour A, soit des silicoaluminates ou du dioxyde de titane, soit des hydroxycarbonates, des hydroxyoxycarbonates ou des oxycarbonates d'aluminium ou de magnésium, soit de l'alumine.

De plus, les exemples n'illustrent que les compositions contenant pour A de l'alumine, et pour B de la silice précipitée.

Il n'y a pas d'indication non plus, sur le fait que n'importe quel particule minérale ou organique répondant aux critères des particules A (facteur de forme) et B (dispersion en milieu polymère) sont susceptibles d'aboutir à une composition possédant les caractéristiques décrites dans la présente demande.

Enfin, il n'y a aucune indication sur les conditions de séchage, ni sur la nature de la suspension, et en particulier le solvant utilisé, ce qui laisse une très large interprétation possible concernant la composition finale obtenue.

Le demandeur est donc invité à prouver la validité de sa composition sur tout le domaine revendiqué, ou de se réduire la portée de la revendication 1 aux seules particules effectivement mentionnées pour A et B dans la description et les exemples.

- 1.2** La même remarque est faite à l'encontre des **revendications 2 et 3**.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 février 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/12729 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C09C 1/00, C08K 3/34, C09C 3/04

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02307

(22) Date de dépôt international: 11 août 2000 (11.08.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/10636 13 août 1999 (13.08.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Coubevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): LADOUCE,
Laurence [FR/FR]; Résidence D'anjou, 33, Quai du Wault,
F-59800 Lille (FR). BOMAL, Yves [FR/FR]; 43, Rue
Duhesme, F-75018 Paris (FR).

(74) Mandataire: DELENNE, Marc; Rhodia Services, Direc-
tion de la Propriété Industrielle, 25, Quai Paul Doumer,
F-92408 Courbevoie (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION FOR USE AS REINFORCING FILLER IN POLYMER COMPOSITIONS

(54) Titre: COMPOSITION UTILISABLE COMME CHARGE RENFORCANTE DANS LES COMPOSITIONS DE POLYMERES

(57) Abstract: The invention concerns a composition for use as reinforcing filler in polymer compositions, obtained by drying, in particular by atomisation, of a suspension derived from a mixture of mineral or organic particles having a form factor less than 15 and a suspension of organic and mineral particles dispersible in a polymer medium. The invention also concerns polymer compositions comprising said filler and finished articles based on such compositions.

(57) Abrégé: L'invention concerne une composition, utilisable comme charge renforçante dans les compositions de polymère, obtenue par séchage, en particulier par atomisation, d'une suspension issue du mélange d'une suspension de particules minérales ou organiques présentant un facteur de forme inférieur à 15 et d'une suspension de particules minérales ou organiques dispersibles en milieu polymère. Elle est également relative aux compositions de polymère comprenant une telle charge et aux articles finis à base de telles compositions.



WO 01/12729 A1

COMPOSITION UTILISABLE COMME CHARGE RENFORCANTE
DANS LES COMPOSITIONS DE POLYMERE

5 La présente invention est relative à une composition, utilisable comme charge renforçante dans les compositions de polymère, obtenue par séchage d'une suspension contenant des particules présentant un facteur de forme inférieur à 15 et des particules dispersibles en milieu polymère.

10 Elle concerne également les compositions de polymère contenant cette composition.

 Enfin, elle concerne en outre les articles finis à base de ces compositions de polymère.

 Il est connu d'employer des charges blanches renforçantes dans les polymères, en particulier les élastomères, notamment de la silice précipitée.

15 On sait, d'une manière générale, que pour obtenir les propriétés de renforcement optimales conférées par une charge, il convient que cette dernière soit présente dans la matrice polymère sous une forme finale qui soit à la fois la plus finement divisée possible et répartie de la façon la plus homogène possible. Or, de telles conditions ne peuvent être réalisées que dans la mesure où, d'une part, la charge présente une très
20 bonne aptitude à s'incorporer dans la matrice lors du mélange avec le polymère (incorporabilité de la charge) et à se désagglomérer sous la forme d'une poudre très fine (désagglomération de la charge), et où, d'autre part, la poudre issue du processus de désagglomération précité peut elle-même, à son tour, se disperser parfaitement et de façon homogène dans le polymère (dispersion de la poudre).

25 De plus, pour des raisons d'affinités réciproques, les particules de charge peuvent avoir une fâcheuse tendance, dans la matrice élastomère, à s'agglomérer entre elles. Ces interactions charge/charge ont pour conséquence néfaste de limiter les propriétés de renforcement à un niveau sensiblement inférieur à celui qu'il serait théoriquement possible d'atteindre si toutes les interactions charge/polymère susceptibles d'être créées
30 pendant l'opération de mélange, étaient effectivement obtenues.

 En outre, de telles interactions tendent, à l'état cru, à augmenter la raideur et la consistance des mélanges, rendant ainsi leur mise en oeuvre plus difficile.

35 Depuis quelques années, on utilise en particulier de la silice précipitée dispersible en milieu polymère, c'est-à-dire présentant une dispersibilité élevée dans son milieu d'application.

 Des associations de charges, obtenues par mélange direct de chacune des charges sous forme solide, par exemple de la silice précipitée dispersible et de l'alumine, peuvent être également utilisées. Cependant, la dispersibilité limitée de l'une

des charges dans le milieu d'application se retrouve lors de l'utilisation de l'association et les propriétés de renforcement des compositions de polymère obtenues ne sont pas toujours satisfaisantes ; on constate dans ces compositions de polymère ainsi additivées la présence d'objets agglomérés pouvant atteindre une dizaine de microns de diamètre environ, ce qui est néfaste pour les propriétés de ces compositions.

Le but de l'invention est de fournir une composition qui est préparée d'une manière particulière à partir d'au moins deux composés, l'un d'entre eux étant dispersible dans le milieu polymère, l'autre n'étant pas de préférence dispersible dans un tel milieu, et qui, utilisée en tant que charge dans des compositions de polymère confère à ces dernières un compromis de propriétés mécaniques, rhéologiques et dynamiques très satisfaisant et qui surtout procure à ces dernières des propriétés améliorées par rapport à celles obtenues en utilisant comme charge le mélange direct de chacun des composés sous forme solide.

Dans ce but, la présente invention propose une composition obtenue par séchage d'une suspension (en général aqueuse) contenant, d'une part, des particules minérales ou organiques A présentant un facteur de forme inférieur à 15 et, d'autre part, des particules minérales ou organiques B dispersibles en milieu polymère.

En général, la composition selon l'invention est préparée par séchage d'une suspension obtenue par mélange d'au moins une suspension (en général aqueuse) de particules minérales ou organiques A présentant un facteur de forme inférieur à 15 avec au moins une suspension (en général aqueuse) de particules organiques ou minérales B dispersibles en milieu polymère ; en d'autres termes, la composition selon l'invention est en général préparée par co-séchage des deux suspensions de particules A et B.

Chacune de ces deux suspensions peut être mise en œuvre sous la forme d'une suspension directement issue du procédé de préparation des particules A ou B.

Chacune de ces deux suspensions peut également avoir été obtenue par redispersion dans un milieu liquide des particules A ou B sous forme solide (forme sèche). Les particules A et/ou B peuvent préalablement avoir subi au moins partiellement un traitement de surface.

Il peut être préférable que le mélange des deux suspensions comprenne une opération d'homogénéisation ou un traitement permettant une désagglomération des particules, comme par exemple le broyage humide, les ultrasons par exemple ; en général, cette opération d'homogénéisation consiste en une agitation mécanique.

Un agent stabilisant, par exemple un hydrocolloïde, peut éventuellement être ajouté au cours du mélange.

L'opération de séchage (ou co-séchage) peut être réalisée selon tout moyen connu en soi.

Cependant, selon un mode de réalisation très avantageux de l'invention, le séchage est effectué par atomisation (co-atomisation), c'est-à-dire par pulvérisation de la suspension dans une atmosphère chaude ("spray-drying"). La composition selon l'invention peut alors être dénommée "co-atomisé". La température de sortie de l'atomiseur employé est habituellement inférieure à 170 °C, de préférence inférieure à 140 °C ; elle est par exemple comprise entre 100 et 135 °C. Le séchage peut être mis en œuvre au moyen de tout type d'atomiseur convenable, notamment un atomiseur à turbine, à buses ; on emploie de préférence un atomiseur à buses, en particulier à pression liquide.

La composition selon l'invention obtenue à l'issue de l'opération de séchage se présente sous forme solide (forme sèche). Elle peut se trouver, en particulier lorsque le séchage a été réalisé à l'aide d'un atomiseur à buses, sous la forme de billes sensiblement sphériques, dont la taille moyenne peut être d'au moins 80 µm, en particulier d'au moins 100 µm, par exemple d'au moins 150 µm ; cette taille est en général d'au plus 300 µm. La taille moyenne est mesurée selon la norme NF X 11507 (décembre 1970) par tamisage à sec et détermination du diamètre correspondant à un refus cumulé de 50 %.

A l'issue de l'opération de séchage, la composition obtenue peut si on le souhaite subir un broyage ou une autre étape de mise en forme comme, par exemple, une granulation, une compaction, une extrusion.

Les particules minérales ou organiques A et B utilisées au départ pour préparer la composition selon l'invention sont dispersibles dans le milieu de suspension, éventuellement si nécessaire en mettant en œuvre un additif ou un post-traitement d'aide à la dispersion.

Les particules minérales ou organiques A présentent un facteur de forme, défini comme étant le rapport de la plus grande dimension moyenne des particules A sur la plus petite dimension moyenne des particules A, inférieur à 15, en particulier d'au plus 12.

En général, les particules A présentent une taille moyenne d'agrégats inférieure à 1 µm, en particulier inférieure à 0,8 µm, par exemple inférieure à 0,5 µm.

Les particules A utilisées au départ pour préparer la composition selon l'invention sont de préférence des particules minérales.

Ces particules A peuvent ainsi être des particules de silicoaluminate ou de dioxyde de titane.

Ces particules A peuvent être aussi des particules d'hydroxycarbonate, d'hydroxyoxycarbonate ou d'oxycarbonate d'aluminium ou de magnésium, ou des particules d'hydrotalcite.

De manière préférée, les particules A sont des particules d'alumine.

Selon une variante de l'invention, cette alumine peut notamment être obtenue par autoclavage d'une suspension de boehmite ou, de préférence, de pseudo-boehmite, notamment en présence d'au moins un acide, en particulier d'acide acétique (avec, par exemple, un rapport molaire acide acétique / Al_2O_3 compris entre 1,5 et 5, en particulier entre 2 et 4). L'autoclavage est alors en général effectué à un palier de température comprise entre 110 et 150 °C, ledit palier ayant une durée de 6 à 10 heures. Cet autoclavage peut être éventuellement suivi d'un post-traitement chimique et/ou thermique (neutralisation, calcination par exemple).

Selon une autre variante de l'invention, cette alumine est un monohydrate cristallin essentiellement sous forme boehmite, obtenu par coprécipitation d'aluminate de soude avec du sulfate d'aluminium.

Les particules A utilisées au départ pour préparer la composition selon l'invention ne sont généralement pas dispersibles dans le milieu d'application, c'est-à-dire en milieu polymère, contrairement aux particules B. Or, il a été constaté que, de manière surprenante, du fait du mode de préparation de la composition selon l'invention, la dispersibilité des particules A lors de l'utilisation de cette composition comme charge dans une composition de polymère était en général sensiblement améliorée ; ainsi il a été constaté que, sur une photographie obtenue par microscopie électronique à balayage, on ne décèle dans la composition de polymère ainsi additivée aucun ou que très peu d'agglomérat ou agrégat, alors que l'on voit une présence importante d'objets agglomérés pouvant atteindre une dizaine de microns de diamètre environ dans le cas de la composition de polymère contenant comme charge le mélange direct de particules A et de particules B sous forme solide ; la qualité de la macro dispersion des particules B, notamment dans le cas de l'alumine, dans la composition de caoutchouc peut être ainsi sensiblement améliorée.

Les particules B utilisées au départ pour préparer la composition selon l'invention sont dispersibles en milieu polymère, c'est-à-dire présentent une dispersibilité élevée dans leur milieu d'application.

Dans le cadre de l'invention, les particules A et les particules B sont de nature chimique différente (par exemple, si les particules A sont des particules de dioxyde de titane, alors les particules B ne sont pas formées de dioxyde de titane (identique ou non à celui formant les particules A)).

Les particules B consistent de préférence en des particules de silice précipitée ayant une aptitude élevée à la dispersion en milieu polymère, en particulier dans les élastomères.

Comme indiqué plus haut, ces particules de silice précipitée ayant une aptitude élevée à la dispersion dans les élastomères peuvent être mises en œuvre, pour la préparation de la composition selon l'invention, sous la forme d'une suspension

directement issue de leur procédé de préparation. Elles peuvent également être mises en œuvre en les redispersant dans un milieu après les avoir préparées sous forme solide.

5 Parmi les silices précipitées convenables, on peut citer celles qui sont décrites dans ou obtenues par les procédés indiqués dans les demandes EP.0520862, WO 95/09127, WO 95/09128.

10 On peut par exemple choisir des particules de silice précipitées, par exemple sous forme de billes sensiblement sphériques, notamment de taille moyenne d'au moins 80 μm , possédant une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente au moins 50 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å.

15 On peut aussi choisir des particules de silice précipitée possédant un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 5,5 ml et un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 5 μm ; de préférence, lesdites particules de silice précipitée possèdent alors en outre une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente moins 50 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å.

20 On peut également choisir des particules de silice précipitée possédant un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 11 ml et un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 2,5 μm .

25 Les volumes poreux sont mesurés par porosimétrie au mercure ; la préparation de chaque échantillon se fait comme suit : chaque échantillon est préalablement séché pendant 2 heures en étuve à 200 °C, puis placé dans un récipient à essai dans les 5 minutes suivant sa sortie de l'étuve et dégazé sous vide, par exemple à l'aide d'une pompe à tiroirs rotatifs ; les diamètres de pores sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal à 140° et une tension superficielle γ égale à 484 Dynes/cm (porosimètre MICROMERITICS 9300).

30 L'aptitude à la dispersion des silices précipitées est évaluée à l'aide du test réalisé selon le protocole suivant :

la cohésion des agglomérats est appréciée par une mesure granulométrique (par diffraction laser), effectuée sur une suspension de silice préalablement désagglomérée par ultra-sonification ; on mesure ainsi l'aptitude à la désagglomération de la silice (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). La désagglomération sous 35 ultra-sons est effectuée à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm. La mesure granulométrique est effectuée par diffraction laser sur un granulomètre SYMPATEC.

On pèse dans un pilulier (hauteur : 6 cm et diamètre : 4 cm) 2 grammes de silice et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée : on réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique. On procède ensuite à la désagglomération sous ultra-sons comme suit : la sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20 %. La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes. On réalise ensuite la mesure granulométrique après avoir introduit dans la cuve du granulomètre un volume (exprimé en ml) connu de la suspension homogénéisée.

La valeur du diamètre médian \varnothing_{50} que l'on obtient est d'autant plus faible que la silice présente une aptitude à la dispersion/désagglomération élevée. On détermine également le rapport $(10 \times \text{volume de suspension introduite (en ml)}) / \text{densité optique de la suspension détectée par le granulomètre}$ (cette densité optique est de l'ordre de 20). Ce rapport est indicatif du taux de particules de taille inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ qui ne sont pas détectées par le granulomètre. Ce rapport appelé facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) est d'autant plus élevé que la silice présente une aptitude à la dispersion/désagglomération élevée.

Les particules de silice précipitée utilisables dans le cadre de l'invention peuvent présenter une surface spécifique CTAB comprise entre 50 et $240 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence entre 100 et $240 \text{ m}^2/\text{g}$, en particulier comprise entre 140 et $240 \text{ m}^2/\text{g}$; elle peut être ainsi comprise entre 140 et $200 \text{ m}^2/\text{g}$, par exemple entre 140 et $170 \text{ m}^2/\text{g}$. La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NF T 45007 (novembre 1987) (5.12).

Pour préparer la composition selon l'invention, la quantité de particules B utilisées représente 0,1 à 99,9 %, et, notamment lorsque les particules B sont des particules de silice précipitée, de préférence 50 à 98 %, par exemple 60 à 85 %, en poids par rapport à la quantité totale de particules A et B utilisées.

La composition selon l'invention trouve une application particulièrement intéressante comme charge renforçante dans les compositions de polymère. Elle confère à ces dernières un compromis de propriétés mécaniques, rhéologiques et dynamiques très satisfaisant et surtout ces propriétés sont améliorées par rapport à celles obtenues en utilisant comme charge le mélange direct de particules A et de particules B sous forme solide.

Les compositions de polymère dans lesquelles est utilisée, à titre de charge renforçante, la composition selon l'invention, et qui constituent un autre objet de l'invention, sont en général à base d'un ou plusieurs polymères ou copolymères, en particulier d'un ou plusieurs élastomères (notamment les élastomères thermoplastiques),

présentant, de préférence, une température de transition vitreuse comprise entre -150 et +300 °C, par exemple entre -150 et +20 °C.

A titre de polymères possibles, on peut citer, notamment, les polymères diéniques, en particulier les élastomères diéniques.

5 Par exemple, on peut citer le caoutchouc naturel, les polymères ou copolymères dérivant de monomères aliphatiques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation (tels que, notamment, l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isoprène, le styrène), le polyacrylate de butyle, ou leurs associations ; on peut également citer les élastomères silicones et les polymères halogénés.

10 Le polymère (copolymère) peut être un polymère (copolymère) en masse, un latex de polymère (copolymère) ou bien une solution de polymère (copolymère) dans l'eau ou tout autre liquide dispersant approprié.

Lesdites compositions de polymère peuvent être vulcanisées au soufre.

15 En général, elles comprennent en outre au moins un agent de couplage et/ou au moins un agent de recouvrement ; elles peuvent également comprendre, entre autres, un agent anti-oxydant.

Elles ne comprennent pas de manière avantageuse d'autres charges renforçantes que la composition selon l'invention.

20 La proportion en poids de la composition selon l'invention dans la composition de polymère peut varier dans une gamme assez large. En général, elle représente 25 à 70 %, par exemple 35 à 60 %, de la quantité du (des) polymère(s).

25 La présente invention est également relative aux articles finis à base des compositions de polymère décrites précédemment. On peut citer, à titre d'articles finis, les revêtements de sols, les semelles de chaussure, les pièces de chenilles de véhicules, les enveloppes de pneumatique (en particulier les flancs et la bande de roulement de pneumatique), les galets de téléphériques, les joints d'appareils électroménagers, les gaines, les câbles, les courroies de transmission.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

30 EXEMPLE 1

On forme une suspension ayant une teneur en Al_2O_3 de 64 g/l en mélangeant 250 g de pseudo-boehmite (obtenue par coprécipitation d'aluminate de soude avec du sulfate d'aluminium et ayant un extrait sec en Al_2O_3 de 70 %) avec 2,7 litres d'eau. Cette
35 suspension est agitée à l'aide d'un agitateur mécanique (Rayneri Turbo test 200) à une vitesse de 2000 tours/min, pendant 20 minutes. Le pH de la suspension est alors de 7,9.

Puis, on ajoute, sous agitation, 309 g d'acide acétique et on poursuit l'agitation pendant 20 minutes. Le pH final est de 2,9 et le volume final de 3 litres. Le rapport molaire acide acétique / Al_2O_3 est de 3.

5 La suspension obtenue est placée dans un autoclave verré d'une capacité de 5 litres et est soumise à un autoclavage dans les conditions ci-dessous :

- vitesse d'agitation : 560 tours/min ;
- durée de montée en température : 1 heure ;
- palier de température : 130 °C ;
- durée du palier : 8 heures.

10 A l'issue de cette opération d'autoclavage, la suspension ainsi préparée est séchée à l'aide d'un atomiseur à buses, avec une température d'entrée et une température de sortie de l'atomiseur égales respectivement à 400 °C et 120 °C. L'alumine obtenue (sous formes de particules) est référencée AL1.

15 EXEMPLE 2

On prépare une composition selon l'invention.

a) Pour cela, on remet en suspension dans l'eau l'alumine AL1 préparée dans l'exemple 1, de manière à obtenir une suspension à 58 g/l en Al_2O_3 .

20 b) De plus, on met en œuvre l'exemple 12 de la demande de brevet EP 0520862, excepté l'étape d'atomisation. Ainsi, la bouillie de silice précipitée obtenue à l'exemple 1 de la demande de brevet EP 0520862 est filtrée et lavée au moyen d'un filtre-presse de telle sorte que l'on récupère un gâteau de silice dont la perte au feu est de 79 % (donc un taux de matière sèche de 21 % en poids) ; ce gâteau est ensuite fluidifié par action
25 mécanique et chimique (ajout d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 3000 ppm) ; à l'issue de cette opération de délitage, on obtient une suspension de silice précipitée (sous forme de gâteau pompable), de pH égal à 6,3.

30 c) On soumet ensuite 0,99 litre de la suspension d'alumine obtenue en a) à une agitation, pendant 10 minutes, dans un agitateur Rayneri muni d'une pale défloculeuse, à une vitesse de 2000 tours/min ; le pH de la suspension est de 3,2.

Parallèlement, on ajoute 1 litre d'eau à 713 g de la suspension de silice précipitée obtenue en b) et la suspension ainsi préparée est soumise également à une agitation, pendant 10 minutes, dans un agitateur Rayneri muni d'une pale défloculeuse, à une
35 vitesse de 2000 tours/min.

d) La solution de silice précipitée obtenue en c) est ajoutée rapidement à la suspension d'alumine obtenue en c), sous agitation mécanique (Rayneri Turbo test

200). Le mélange est soumis à une agitation pendant 15 minutes (2000 tours/min). La suspension obtenue présente un pH de 3,7.

- e) La suspension préparée en d) est séchée à l'aide d'un atomiseur à buses, avec une température d'entrée et une température de sortie de l'atomiseur égales respectivement à 400 °C et 120 °C. La composition obtenue est référencée C1.

EXEMPLE 3

On prépare deux compositions de polymères :

- l'une contenant la composition C1 selon l'invention (composition 1),
- l'autre contenant un mélange direct de l'alumine AL1 et de la silice précipitée (référencée MP1) obtenue à l'issue de l'exemple 12 de la demande de brevet EP 0520862 (composition de référence R).

Tableau 1
(compositions en parties, en poids)

	Composition 1	Composition R
SBR ⁽¹⁾	100	100
C1	50	0
AL1	0	12,5
MP1	0	37,5
Silane Si69 ⁽²⁾	4	4
Diphénylguanidine	1,45	1,45
Acide stéarique	2,5	2,5
Oxyde de zinc	2,5	2,5
Anti-oxydant ⁽³⁾	1,45	1,45
Sulfénamide ⁽⁴⁾	2	2
Soufre	1	1

(1) Copolymère styrène butadiène synthétisé en solution (type Buna VSL 5525-1) contenant 27,3 % d'huile

(2) Agent de couplage charge/polymère (comercialisé par la société Dégussa)

(3) N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine

(4) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfénamide

Les compositions sont préparées en travaillant thermo-mécaniquement les élastomères dans un malaxeur interne (type BRABENDER) d'un volume égal à 70 cm³, en deux étapes, avec une vitesse moyenne des palettes de 80 tours/minute, jusqu'à l'obtention d'une température de 110 °C, ces étapes étant suivies d'une étape de finition
5 réalisée sur un mélangeur externe.

La vulcanisation des compositions est adaptée aux cinétiques de vulcanisation des mélanges correspondants.

Les propriétés des compositions sont exposées ci-après, les mesures ayant été effectuées (sur les compositions vulcanisées), selon les normes et/ou méthodes
10 suivantes :

Propriétés rhéologiques et de vulcanisation

15 - Consistance Mooney : norme NF T 43005 (mesure de Mooney Large (1 + 4) à 100 °C, à l'aide d'un viscosimètre Mooney).

- Vulcanisation : norme NF T 43015.

On utilise, notamment pour la mesure du couple mini (Cmin) et du couple
20 maxi (Cmax) un rhéomètre Monsanto 100 S.

Ts2 correspond au temps pendant lequel le contrôle du mélange est possible ; le mélange de caoutchouc durcit à partir de Ts2 (début de la vulcanisation).

T90 correspond au temps au bout duquel 90 % de la vulcanisation ont été réalisés.

25

Propriétés mécaniques

- Traction (modules, déformation rupture, contrainte rupture) : norme NF T 46002

Les modules x % correspondent à la contrainte mesurée à x % de déformation en
30 traction.

- Résistance au déchirement : norme DIN 53-507

- Dureté Shore A : norme ASTM D2240

35 La valeur considérée est déterminée 15 secondes après l'application de la force.

Propriétés dynamiques (Effet Payne)

Les modules réel (G') et imaginaire (G'') ainsi que la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$), définie comme le rapport de G'' sur G' , sont mesurés à différents taux de déformation sur un appareil de spectrométrie mécanique (Viscoanalyseur VA2000 de Metravib RDS).

5 Les conditions de l'essai sont les suivantes :

Les éprouvettes sont de forme parallélépipédique (longueur 6 mm, largeur 4 mm, épaisseur 2,5 mm environ). Une déformation sinusoïdale d'amplitude croissante est appliquée à une fréquence constante de 5 Hz. A chaque taux de déformation, G' , G'' et $\tan \delta$ sont évalués. Ci-dessous, $\Delta G'$ fait référence à la différence entre le module G' mesuré à une déformation en cisaillement de 0,001 et le module G' mesuré à une déformation en cisaillement de 1 et $\tan \delta$ max correspond au maximum de la tangente de l'angle de perte en fonction de la déformation.

Tableau 2

15

	composition 1	composition R
Consistance Mooney	60	43
Vulcanisation		
Cmin (ln.lb)	10,9	7,4
Ts2 (min)	12	10
T90 (min)	41	39
Cmax (ln.lb)	72	69
Mécanique		
Module 100 % (MPa)	2,6	2,6
Module 300 % (MPa)	11,1	9,9
Déformation rupture (%)	490	460
Contrainte rupture (MPa)	20,8	17,9
Résist. Déchirement (Kn/m)	16,8	10,5
Dureté Shore A	67	64
Dynamique (effet Payne)		
$\Delta G'$ (MPa)	11,3	6,8
$\tan \delta$ max	0,53	0,49

On constate que la composition 1 selon l'invention présente un compromis de propriétés bien meilleur que celui de la composition de référence R.

De plus, une comparaison entre les photographies obtenues en microscopie électronique à balayage des deux compositions montre qu'on ne décèle dans la composition 1 selon l'invention aucun agglomérat ou agrégat, alors que l'on constate la présence d'objets agglomérés d'une dizaine de microns de diamètre dans le cas de la composition de référence R ; la qualité de la macro dispersion de l'alumine dans la composition de polymère est nettement améliorée dans le cas de la composition 1 selon l'invention.

EXEMPLE 4

10

On introduit dans un mélangeur statique (Lightnin) les réactifs suivants, aux concentrations et débits indiqués ci-dessous :

- sulfate d'aluminium (22,75 g/l - 500 l/h)

- aluminat de soude (290 g/l - 86 l/h)

15

La température est maintenue à 60 °C.

En sortie du mélangeur statique, le pH est de 9 et la concentration en monohydrate d'aluminium obtenu est de 60 g/l.

Le monohydrate est ensuite introduit dans un réacteur (volume : 12 l) contenant un système d'agitation constitué par une hélice, la puissance d'agitation étant de 500 W/m³.

On y introduit de l'aluminat de soude (concentration : 290 g/l) pour maintenir le pH à 9 à 90 °C, température à laquelle on laisse mûrir le mélange pendant 3 heures.

L'alumine issue de l'étape de mûrissement est ensuite filtrée, lavée et séchée comme dans l'exemple 1.

L'alumine obtenue (référéncée AL2) présente les caractéristiques suivantes /

- nature cristalline majoritaire : boehmite

30

- taux de cristallinité : 85 %

- Taille des cristallites : 45 Å

EXEMPLE 5

35

On prépare une composition selon l'invention.

a) Pour cela, on remet dans l'eau 491 g d'alumine AL2 préparée dans l'exemple 4, de manière à obtenir 1 litre de suspension.

b) De plus, on met en œuvre l'exemple 12 de la demande de brevet EP 0520862, excepté l'étape d'atomisation. Ainsi, la bouillie de silice précipitée obtenue à l'exemple 1 de la demande de brevet EP 0520862 est filtrée et lavée au moyen d'un filtre-pressé de telle sorte que l'on récupère un gâteau de silice dont la perte au feu est de 79 % (donc un taux de matière sèche de 21 % en poids) ; ce gâteau est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO₂ de 3000 ppm) ; à l'issue de cette opération de délitage, on obtient une suspension de silice précipitée (sous forme de gâteau pompable), de pH égal à 6,3.

c) On soumet ensuite la suspension obtenue en a) à une agitation, pendant 10 minutes, dans un agitateur Rayneri muni d'une pale défloculeuse, à une vitesse de 2000 tours/min ; le pH de la suspension est de 11.

Parallèlement, on ajoute 1 litre d'eau à 713 g de la suspension de silice précipitée obtenue en b) et la suspension ainsi préparée est soumise également à une agitation, pendant 10 minutes, dans un agitateur Rayneri muni d'une pale défloculeuse, à une vitesse de 2000 tours/min.

d) La solution de silice précipitée obtenue en c) est ajoutée rapidement à la suspension d'alumine obtenue en c), sous agitation mécanique (Rayneri Turbo test 200). Le mélange est soumis à une agitation pendant 15 minutes (2000 tours/min). La suspension est ensuite diluée de manière à ce que son volume final soit égal à 4 litres. La suspension obtenue présente un pH de 8,2.

e) La suspension préparée en d) est séchée à l'aide d'un atomiseur à buses, avec une température d'entrée et une température de sortie de l'atomiseur égales respectivement à 400 °C et 120 °C. La composition obtenue est référencée C2.

EXEMPLE 6

On prépare, comme dans l'exemple 3, deux compositions de polymères :

- l'une contenant la composition C2 selon l'invention (composition 2),
- l'autre contenant un mélange direct de l'alumine AL2 et de la silice précipitée (référencée MP1) obtenue à l'issue de l'exemple 12 de la demande de brevet EP 0520862 (composition de référence R').

Tableau 3
(compositions en parties, en poids)

	Composition 2	Composition R'
SBR ⁽¹⁾	100	100
C2	50	0
AL2	0	12,5
MP1	0	37,5
Silane Si69 ⁽²⁾	4	4
Diphénylguanidine	1,45	1,45
Acide stéarique	2,5	2,5
Oxyde de zinc	2,5	2,5
Anti-oxydant ⁽³⁾	1,45	1,45
Sulfénamide ⁽⁴⁾	2	2
Soufre	1	1

(1) Copolymère styrène butadiène synthétisé en solution (type Buna VSL 5525-1) contenant 27,3 % d'huile

10 (2) Agent de couplage charge/polymère (comercialisé par la société Dégussa)

(3) N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine

(4) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfénamide

15 Les propriétés des compositions sont exposées ci-après, les mesures ayant été effectuées (sur les compositions vulcanisées), selon les normes et/ou méthodes indiquées ci-dessus.

20

25

Tableau 4

5

	composition 2	composition R'
Consistance Mooney	40	49
Vulcanisation		
Cmin (ln.lb)	8,1	8,2
Ts2 (min)	5	6
T90 (min)	40	32
Cmax (ln.lb)	68	67
Mécanique		
Module 100 % (MPa)	2,8	2,2
Module 300 % (MPa)	10,8	10,1
Déformation rupture (%)	470	450
Contrainte rupture (MPa)	19,5	17,7
Résist. Déchirement (Kn/m)	10,6	6,6
Dureté Shore A	65	63
Dynamique (effet Payne)		
$\Delta G'$ (MPa)	9,1	5,1
$\tan \delta$ max	0,56	0,49

De même, on constate que la composition 2 selon l'invention présente un compromis de propriétés bien meilleur que celui de la composition de référence R'.

10

De plus, une comparaison entre les photographies obtenues en microscopie électronique à balayage des deux compositions montre qu'on ne décèle dans la composition 2 selon l'invention aucun agglomérat ou agrégat, alors que l'on constate la présence d'objets agglomérés d'une dizaine de microns de diamètre dans le cas de la composition de référence R' ; la qualité de la macro dispersion de l'alumine dans la composition de polymère est nettement améliorée dans le cas de la composition 2 selon l'invention.

15

REVENDEICATIONS

- 5 1- Composition obtenue par séchage d'une suspension contenant, d'une part, des particules minérales ou organiques A présentant un facteur de forme inférieur à 15 et, d'autre part, des particules minérales ou organiques B dispersibles en milieu polymère.
- 10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite suspension est issue du mélange d'au moins une suspension de particules minérales ou organiques A présentant un facteur de forme inférieur à 15 et d'au moins une suspension de particules organiques ou minérales B dispersibles en milieu polymère.
- 15 3- Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les particules minérales ou organiques A présentant un facteur de forme inférieur à 15 ne sont pas dispersibles en milieu polymère.
- 4- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit séchage est effectué par atomisation.
- 20 5- Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que la température de sortie de l'atomiseur employé lors du séchage est inférieure à 170 °C, de préférence inférieure à 140 °C.
- 25 6- Composition selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisée en ce que le séchage est effectué au moyen d'un atomiseur à buses.
- 7- Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que lesdites particules B sont des particules de silice précipitée dispersibles en milieu polymère.
- 30 8- Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que lesdites particules B sont des particules de silice précipitée possédant une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente au moins 50 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å.
- 35 9- Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que lesdites particules B sont des particules de silice précipitée possédant un facteur de

désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 5,5 ml et un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 5 μm .

- 5 10- Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que lesdites particules B sont des particules de silice précipitée possédant une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente moins de 50 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å.
- 10 11- Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que lesdites particules B sont des particules de silice précipitée possédant un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 11 ml et un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 2,5 μm .
- 15 12- Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que lesdites particules B sont des particules de silice précipitée présentant une surface spécifique CTAB comprise entre 50 et 240 m^2/g , de préférence entre 100 et 240 m^2/g , en particulier entre 140 et 240 m^2/g .
- 20 13- Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que lesdites particules A sont des particules de silicoaluminate ou de dioxyde de titane.
- 25 14- Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que lesdites particules A sont des particules d'hydroxycarbonate, d'hydroxyoxycarbonate ou d'oxycarbonate d'aluminium ou de magnésium, ou des particules d'hydrotalcite.
- 15- Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que lesdites particules A sont des particules d'alumine.
- 30 16- Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'alumine est obtenue par autoclavage d'une suspension de boehmite ou de pseudo-boehmite, de préférence en présence d'au moins un acide.
- 35 17- Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'autoclavage est effectué à un palier de température comprise entre 110 et 150 °C, d'une durée de 6 à 10 heures.

18- Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'alumine est un monohydrate cristallin essentiellement sous forme boehmite, obtenu par coprécipitation d'aluminate de soude avec du sulfate d'aluminium.

5 19- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 18 comme charge renforçante dans une composition de polymère.

10 20- Utilisation selon la revendication 19, caractérisée en ce que ladite composition de caoutchouc est à base d'au moins un polymère ou copolymère présentant une température de transition vitreuse comprise entre -150 et +300 °C.

15 21- Composition de polymère à base d'au moins un polymère ou copolymère, comprenant une charge renforçante, caractérisée en ce que ladite charge renforçante est constituée par la composition selon l'une des revendications 1 à 18.

22- Composition de polymère selon la revendication 21, caractérisée en ce que ledit polymère ou copolymère présente une température de transition vitreuse comprise entre -150 et +300 °C.

20 23- Composition de polymère selon l'une des revendications 21 et 22, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent de couplage et/ou au moins un agent de recouvrement.

25 24- Article fini à base d'au moins une composition telle que définie dans l'une des revendications 21 à 23.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/02307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/00 C08K3/34 C09C3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 018 866 A (RHONE POULENC IND) 12 November 1980 (1980-11-12) the whole document	1,3,7,19
A	FR 2 761 692 A (TALC DE LUZENAC) 9 October 1998 (1998-10-09) page 5 -page 6; claims 21,22	1,19



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2000

Date of mailing of the international search report

20/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No

PCT/FR 00/02307

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0018866 A	12-11-1980	FR 2453880 A	07-11-1980
		BR 8002275 A	02-12-1980
		DE 3014007 A	16-10-1980
		DE 3060613 D	19-08-1982
		DK 156580 A, B,	14-10-1980
		JP 1352835 C	11-12-1986
		JP 55139460 A	31-10-1980
		JP 61015896 B	26-04-1986
		US 6013234 A	11-01-2000
FR 2761692 A	09-10-1998	AU 7049898 A	30-10-1998
		EP 0971988 A	19-01-2000
		WO 9845374 A	15-10-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/02307

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09C1/00 C08K3/34 C09C3/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09C C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 018 866 A (RHONE POULENC IND) 12 novembre 1980 (1980-11-12) le document en entier	1,3,7,19
A	FR 2 761 692 A (TALC DE LUZENAC) 9 octobre 1998 (1998-10-09) page 5 -page 6; revendications 21,22	1,19

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *G* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 décembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LIBBERECHT, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dém. Internationale No

PCT/FR 00/02307

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0018866 A	12-11-1980	FR 2453880 A	07-11-1980
		BR 8002275 A	02-12-1980
		DE 3014007 A	16-10-1980
		DE 3060613 D	19-08-1982
		DK 156580 A, B,	14-10-1980
		JP 1352835 C	11-12-1986
		JP 55139460 A	31-10-1980
		JP 61015896 B	26-04-1986
		US 6013234 A	11-01-2000
FR 2761692 A	09-10-1998	AU 7049898 A	30-10-1998
		EP 0971988 A	19-01-2000
		WO 9845374 A	15-10-1998